

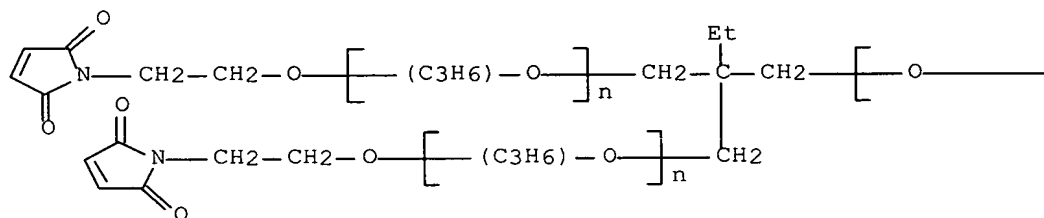
TI **Antifouling coating materials**
 PA Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 58040374	A2	19830309	JP 1981-138368	19810904
	JP 01020665	B4	19890418		
PRAI	JP 1981-138368		19810904		

AB Antifouling coating materials contain maleimide derivs. Thus, a compn. Of 1,10-bismaleimido-4,7-dioxadecane [85075-01-0] 10, polybutene (mol. wt. 650) 40, rosin 20, TiO₂ 5, talc 25, PhMe 60, and MEK 40 parts was applied to a fish net (polyethylene fiber) to prevent fouling for .gtoreq.5 mo in the sea.

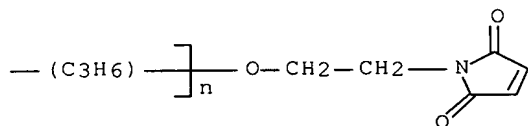
CN Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], .alpha.-hydro-.omega.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethoxy]-, ether with 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol (3:1) (9CI) (CA INDEX NAME)

PAGE 1-A



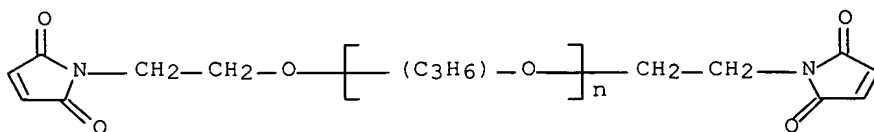
3 (D1-Me)

PAGE 1-B



RN 85113-94-6 HCAPLUS

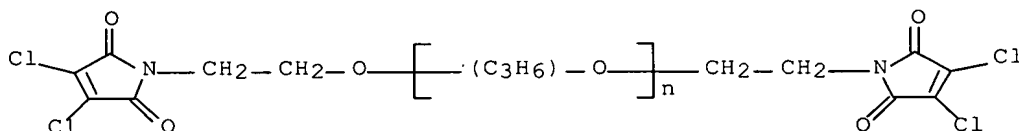
CN Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], .alpha.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethyl]-.omega.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethoxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)



2 (D1-Me)

RN 87135-27-1 HCAPLUS

CN Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], .alpha.-[2-(3,4-dichloro-2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethyl]-.omega.-[2-(3,4-dichloro-2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethoxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)

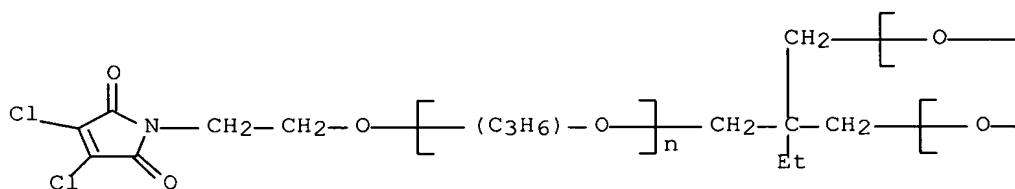


2 (D1-Me)

RN 87135-28-2 HCAPLUS

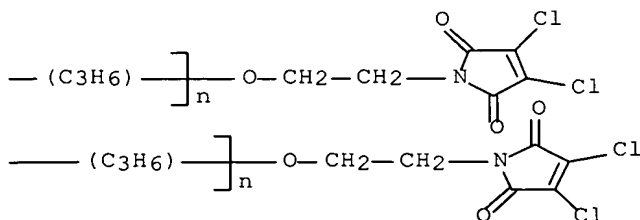
CN Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], .alpha.-hydro-.omega.-[2-(3,4-dichloro-2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethoxy]-, ether with 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol (3:1) (9CI) (CA INDEX NAME)

PAGE 1-A



3 (D1-Me)

PAGE 1-B



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—40374

⑮ Int. Cl.³C 09 D 5/14
3/49

識別記号

庁内整理番号

6516—4 J
6516—4 J

⑯ 公開 昭和58年(1983)3月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑰ 防汚塗料

名古屋市南区朝拝町2丁目29番地

⑱ 特 願 昭56—138368

⑲ 発 明 者 山本忠雄

⑳ 出 願 昭56(1981)9月4日

名古屋市緑区鳴海町字宿地43番地の1

㉑ 発 明 者 大場正幸

㉒ 発 明 者 斉藤純

横浜市戸塚区飯島町2882

鎌倉市梶原1471

㉓ 発 明 者 坪井彦忠

㉔ 出 願 人 三井東圧化学株式会社

横浜市戸塚区矢部町1541

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉕ 発 明 者 古賀信史

横浜市戸塚区上郷町1773—62

㉖ 発 明 者 伊藤道康

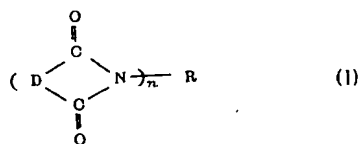
明 細 書

1. 発明の名称

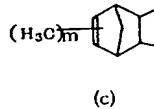
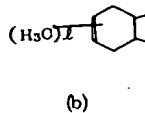
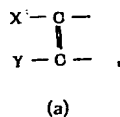
防汚塗料

2. 特許請求の範囲

一般式(I)



〔式中、Dは下記的一般式(a)、(b)および(c)〕



(但し、上記式(a)中、XおよびYは同一か若しくは異なり、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、アセチル基、アセトキシ基またはフェニル基を示し、式(b)および(c)においてmおよびnは夫々0または1である。)で表わされる基から選ばれるものであり、Rは炭素原子数

2～300からなるn個の脂肪族基を示し、nは1～10の整数を示す。)で表わされるイミド化合物を含有することを特徴とする防汚塗料。

3. 発明の詳細な説明

本発明はイミド化合物を主剤とする防汚塗料に関するものである。

定置網や養殖網等の漁網、船舶の船底部、パイ等海水中に置かれた設備、各種工業の熱交換器、冷却用水の取水路などの長期間水と接触する部分には水中生物である貝類および藻類の付着、繁殖が著しく、このためこれらの設備等の性能の低下をもたらすので漁網の取換え、船底あるいは取水路の清掃を短時日の間に余儀なくされ、これによる経済的損失は莫大なものである。

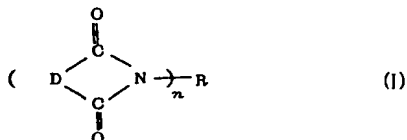
従つて、淡水あるいは海水における有害水中生物の付着、繁殖防止が不可欠であり、この目的達成のため防汚剤の使用が考えられる。

従来より防汚剤としては展着剤と併用して銅化合物、トリブチル錫オキシドのような有機錫化合物、水銀酸化物のような重金属化合物、有機塩素

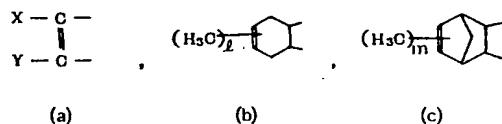
また有機イオウ系化合物が一般に用いられ、中でも有機錫化合物の防汚効果が大きいとされる。しかしこれら化合物は毒性が強く、環境保全、安全衛生の観点からは必ずしも好ましくない。

本発明者らは、かかる従来の防汚塗料の欠点を改良する目的で鋭意研究を重ねた結果、防汚剤としてイミド化合物を用いた防汚塗料が有効であることを見出し本発明を達成した。

すなわち本発明は一般式(I)



〔式中、Dは下記の一般式(a)、(b)および(c)



つて互に結合された数個のアルキル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキル基またはシクロアルキレン基よりなる基も包含する。

上記アルキル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキル基またはシクロアルキレン基はハロゲン原子、ニトロ基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、チオシアノ基、グリシジル基、フェニル基、シクロヘキシル基などによつて置換されていてもよい。

一般式(I)で示されるイミド化合物は公知の方法により第一級アミンまたはポリアミンを例えば、有機溶剤中で式(II)

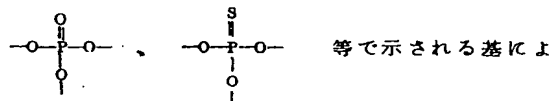


(式中、Dは前記式(I)の場合と同じ意味をもつ)
で表わされるカルボン酸無水物と反応させて製造
することができる。

本発明の防汚塗料に含まれるイミド化合物の極

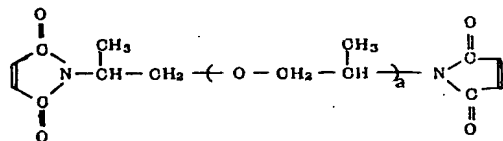
(但し、上記式(a)中XおよびYは同一か若しくは異なり、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、アセチル基、アセトキシ基またはフェニル基を示し、式(b)および(c)において l および m は夫々0または1である。)で表わされる基から選ばれるものであり、Rは炭素原子数2~300からなる n 価の脂肪族基を示し、 n は1~10の整数を示す。)で表わされるイミド化合物を含有することを特徴とする防汚塗料である。

本発明の防汚塗料の有効成分として使用される一般式(I)で表わされるイミド化合物中の基Rは直鎖若しくは分岐アルキル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキル基、またはシクロアルキレン基であつてもよく、更には基Rは各種元素の原子若しくは不活性基、例えば酸素原子、イオウ原子、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_1-$ （ここで R_1 はアルキル基）、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{OONH}-$ 、 $-\text{OO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、

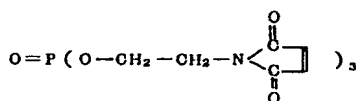


して代表的な具体例としては、 N -メチルマレイミド、 N -エチルマレイミド、 N - n -プロピルマレイミド、 N -イソプロピルマレイミド、 N -アリルマレイミド、 N - n -ブチルマレイミド、 N -2-メチル- n -プロピルマレイミド、 N -シクロヘキシルマレイミド、2- N -マレイミド- n -ブタン、 N -2-エチル- n -ヘキシルマレイミド、 N - n -オクチルマレイミド、 N - n -ヘプチルマレイミド、 N - n -オクタデシルマレイミド、 N - n -エイコシルマレイミド、 N - n -エイコシルマレイミド、 N -ペンチルマレイミド、 N -ネオペンタノールマレイミド、 N -(2,2'-ヒドロキシエトキシエチル)マレイミド、 N -(2-ジメチルアミノエチル)マレイミド、 N -(1-メトキシメチルプロピル)マレイミド、 N,N' -エチレンビスマレイミド、 N,N' -1,4-ブタンビスマレイミド、 N,N' -1,6-ヘキサビスマレイミド、 N,N' -ネオペンタンビスマレイミド、 N,N' -1,12-ドデカンビスマレイミド、 N,N' -1,16-ヘキサデカンビスマレイミド、

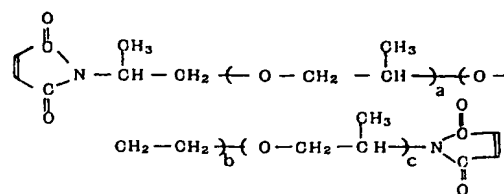
イミド、N, N'-4, 7-ジオキサデカン-1, 10-
 ビスマレイミド、N, N'-4, 9-ジオキサデカ
 ン-1, 12-ビスマレイミド、N, N'-4, 7, 10-
 トリオキサトリデカン-1, 13-ビスマレイミド、
 N, N'-7-メチル-4, 10-ジオキサトリデカン
 -1, 13-ビスマレイミド、N, N'-3, 6, 9, 12-
 テトラオキサテトラデカン-1, 14-ビスマレイ
 ミド、N, N'-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサヘプ
 タデカン-1, 17-ビスマレイミド、ビス(3-
 N-マレイミドプロピル)ポリテトラヒドロフラ
 ン、さらには次式の



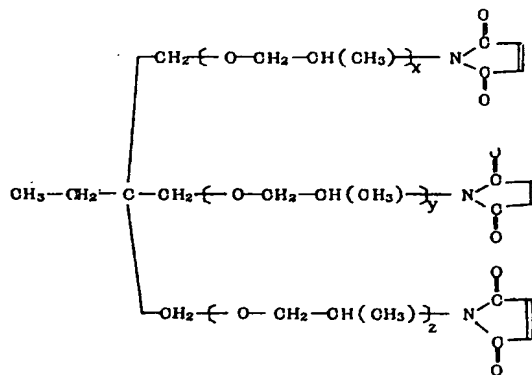
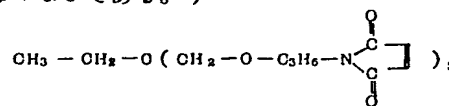
(式中、a = 2.6、5.6もしくは3.3.1であり、
 以後それぞれBMI D-230、BMI D-400、も
 しくはBMI D-2000と略記する。)



1, 2 (1, 3または1, 4)-ビス(N-マレイミド
 メチル)シクロヘキサンなどのマレイミド化合物、
 これらマレイミド化合物のマレイミド基中の不飽
 和炭素原子に結合した水素原子が適宜、塩素原子、
 臭素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、メ
 トキシ基などで置換されたマレイミド化合物、N-
 メチル-3, 6-エンドメチレン-1, 2, 3, 6-
 テトラヒドロフタルイミド、N-イソプロピル-
 3, 6-エンドメチレン-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ
 フタルイミド、N-(1-メトキシメチルプロピ
 ル)-3', 6'-エンドメチレン-1', 2', 3', 6'-テ
 トラヒドロフタルイミド、N, N'-(1, 6-ヘキサ
 ン)ビス-3', 6'-エンドメチレン-1', 2', 3', 6'-
 テトラヒドロフタルイミド、N, N'-(4, 7-ジ
 オキサデカン)-1, 10-ビス-3', 6'-エンドメ
 チレン-1', 2', 3', 6'-テトラヒドロフタルイミド、
 N, N'-(4, 9-ジオキサデカン)-1, 12-ビ

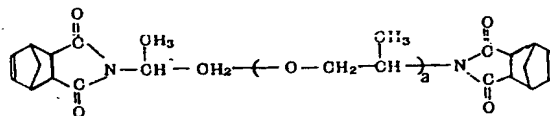


(式中、a + c = 3.5、b = 1.3.5、2.0.5もし
 くは4.5.5である。)



(式中、x、y、zは何れも1以上の数で、x + y
 + z = 5.3であり、TMI T-403と略記する。)

ス-3', 6'-エンドメチレン-1', 2', 3', 6'-テ
 ラヒドロフタルイミド、さらには次式の



(式中、a = 2.6、5.6若しくは3.3.1である。)
 などのフタルイミド化合物、同様に前記のマレイ
 ミド化合物のマレイミド基が3 (または4) -メ
 チル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタルイミド基、
 1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタルイミド基、3, 6-
 エンドエチリデン-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフ
 タルイミド基若しくは3 (または4) -メチル-3, 6-
 エンドメチレン-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフ
 タルイミド基で置換されたイミド化合物を挙げるこ
 とができる。なお、一般式(I)のイミド化合物にお
 いてnが複数の場合、基Dは同種であることが製
 造の面から望ましいが、異種であつてもよい。特
 に好ましいイミド化合物は、N-(1-メトキシ
 メチルプロピル)マレイミド、N-ε-オクタデ

シルマレイミド、N,N'-(4,7-ジオキサデカン)-1,10-ビスマレイミド、N,N'-1,12-ドデカンビスマレイミド、N,N'-4,9-ジオキサドデカン-1,12-ビスマレイミド、N,N'-3,6,9,12-テトラオキサテトラデカン-1,14-ビスマレイミド、N,N'-7-メチル-4,10-ジオキサトリデカン-1,13-ビスマレイミド、BMI D-230、BMI D-400、BMI D-2000、N,N'-4,7-ジオキサデカン-1,10-ビス-3',4'-ジクロマレイミドおよびTMI T-403などである。

本発明においてはこれらイミド化合物は1種のみならず、2種以上混合して使用することも可能であり、公知の防汚剤、例えばナフテン酸銅、亜酸化銅などの銅化合物、ビス(トリ-n-ブチル錫)オキサイド、ビス(トリ-n-ブチル錫)メゾジプロサクシネート、トリフェニル錫ヒドロキシド、トリブチル錫クロライドなどの有機錫化合物、またはN-トリクロロメチルチオ-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシイミドなどの化合物と併用することももちろん可能である。なお

制限がなく、通常は一般に用いられているトルエン、o(mまたはp)-キシレン、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、メチルイソブチルケトンなどでよい。希釈剤の使用量は特に規定されるものではないが、例えば漁網に使用する場合、乾燥後の固型分の漁網への付着量が一般に漁網の約50重量%とされていることから、防汚塗料の40~60重量%が好ましい。

次に、実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例および比較例において配合組成は重量部で示される。

実施例1

N-(1-メトキシメチルプロピル)マレイミド10、ポリブテン(分子量650)20、ロジン40、チタン白5、タルク25、トルエン60、メチルイソブチルケトン40を成分として配合しポケットミルで充分粉碎混合、捏和して防汚塗料を調製した。次に防汚塗料をポリエチレン製の網(太さ2mmφ、目合40mm、大きさ400mm×400

有機錫化合物は、前述した欠点を有しているので必要やむをえない場合以外はその併用を避けたほうが好ましい。

本発明の防汚剤であるイミド化合物の使用量は特に制限がないが、通常は防汚塗料全量の0.1~50重量%の範囲であり、好ましくは1~40重量%の範囲となるように塗料を調製して使用する。防汚剤が0.1重量%以下では防汚効果がほとんどなく、一方50重量%以上では、いたずらに多いのみでより優れた効果は認められない。

本発明のイミド化合物は塗膜形成剤すなわち展着剤と配合して防汚塗料を調製し漁網、船底、あるいは冷却水取水路壁などに塗布することによつて水中生物の付着繁殖を防止することができる。展着剤としては油ワニス、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂あるいはポリブテンなどの合成樹脂、クマロンインデン樹脂などの石油樹脂、ガムロジンあるいは変性ロジンなどのロジン、人造ゴムなどが用いられる。

本発明の防汚塗料に用いられる希釈剤には特に

に塗布し、この網を海中に浸漬し、経時的な海中生物の付着量を観察した。評価は次の基準で5段階に行つた(以降この基準によつた)。

5. 付着生物が認められない。
4. わずか付着が認められる。
3. かなり付着が認められる。
2. 付着が甚しい。
1. 網目が見えない程付着する。

結果を表5に示した。

実施例2~6

N-(1-メトキシメチルプロピル)マレイミドに代えて各種のイミド化合物を使用し、実施例1と同様にして表1の成分からなる防汚塗料を調製し浸漬試験を行つた結果を表5に示した。

実施例7~9

ポリブテンの代りにビニル系樹脂、ボイル油を用い、実施例1と同様にして表2の成分からなる防汚塗料を調製し、漁網に塗布後海中での浸漬試験を行なつた。結果を表5に示した。

実施例 10 ~ 14

各種イミド化合物および公知の防汚剤を使用し実施例 1 と同様に表 3 の成分からなる防汚塗料を調製し、浸漬試験を行つた結果を表 5 に示した。

比較例 1 ~ 3

ビストリブチル錫オキサイド、N-(トリクロロメチルチオ)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシイミドあるいはナフテン酸銅を防汚剤に使用し、実施例 1 と同様に表 4 の成分からなる防汚塗料を調製し、浸漬試験を行つた結果を表 5 に示した。

実施例 15 ~ 33

実施例 1 の N-(1-メトキシメチルプロピル)マレイミドに代えて表 6 に示す各種のイミド化合物を使用した以外は実施例 1 と同様に表 3 の成分からなる防汚塗料を調製し、浸漬試験を行つた結果を表 6 に示した。

実施例 34 ~ 37

防汚剤に N,N'-4,7-ジオキサデカン-1,10-

-ビスマレイミドを使用し実施例 1 と同様に表 7 の成分からなる防汚塗料を調製し、浸漬試験を行つた結果を表 7 に示した。

表 1

成 分	2	3	4	5	6
N-ノオクタデシルマレイミド	15				
N,N'-1,12-トデカンビスマレイミド		10			
N,N'-4,7-ジオキサデカン-1,10-ビスマレイミド			10		
N,N'-4,9-ジオキサデカン-1,12-ビスマレイミド				10	
N,N'-3,6,9,12-テトラオキサテトラデカン-4,14-ビスマレイミド					10
ポリブテン(分子量 650)	20	40	40	40	30
ポリメチルアクリレート					10
ロ ジ ン	35	20	20	20	20
チ タ ン 白	5	5	5	5	5
タ ル ク	25	25	25	25	25
ト ル エ ン	60	60	60	60	60
メチルイソブチルケトン	40	40	40	40	40

表 2

成 分	7	8	9
N,N'-4,7-ジオキサデカン-1,10-ビスマレイミド	30		
BMI D-230		50	30
ポリ塩化ビニル	20		
ボイル油		20	10
ポリメチルアクリレート		10	
ロ ジ ン	20	10	30
チ タ ン 白	15		
タ ル ク	15	15	15
弁 柄		15	15
メチルイソブチルケトン	50	50	
ト ル エ ン		50	100
キシレン	50		

表 3

成 分	10	11	12	13	14
N-ネオシタノールマレイミド	10				
N,N'-1,6-ヘキサビスマレイミド	10	10	10		
N,N'-4,7-ジオキサデカン-1,10-ビスマレイミド		10		10	
N,N'-7-メチル-4,10-ジオキサトリデカン-1,13-ビスマレイミド					10
ビス(トリノールブチル)オキサイド			10		10
トリフェニル錫ヒドロキソド				10	
ポリブテン(分子量 650)	40	40	40	20	20
ポリメチルアクリレート				20	20
ロ ジ ン	40	40	40	40	40
ト ル エ ン	60	60	60	60	60
メチルエチルケトン				40	40
メチルイソブチルケトン	40	40	40		

表 4

比較例 成 分	1	2	3
ビストリブチル錫 オキサライド	20		
N-(トリクロロメチルチオ)- 4-シクロヘキシル-1,2-ジカレキ ンイミド		10	10
ナフテン酸銅		10	10
ポリブテン(分子重650)	10	20	
ロジ ン	45	30	
ポリメチルアクリレート		30	
チ タ ン 白	5		
タ ル ク	20		
ト ル エ ン	60	60	
メチルイソブチルケトン	40		
メチルエチルケトン		40	
塩化ゴム系塗料			80

表 5

塗 料		海 中 浸 漬 月 数					
		1	2	3	4	5	6
実 施 例	1	5	5	4	4	4	3
	2	5	5	4	4	3	3
	3	5	5	5	4	4	4
	4	5	5	5	5	5	4
	5	5	5	5	4	4	4
	6	5	5	5	5	4	4
	7	5	5	5	5	5	4
	8	5	5	5	4	4	3
	9	5	5	5	4	4	4
	10	5	5	5	4	4	4
	11	5	5	5	5	5	4
	12	5	5	5	4	4	4
	13	5	5	5	5	5	5
	14	5	5	5	5	4	4
比 較 例	1	5	5	4	4	3	3
	2	5	3	3	1	1	1
	3	3	2	1	1	1	1

表 6

実施例	イミド化合物(註)	海 中 浸 漬 月 数					
		1	2	3	4	5	6
15	イ	5	5	4	4	4	3
16	ロ	5	5	5	4	4	3
17	ハ	5	5	4	4	4	3
18	ニ	5	5	4	4	4	3
19	ホ	5	5	5	4	4	4
20	ヘ	5	5	5	4	4	4
21	ト	5	5	5	4	4	4
22	チ	5	5	5	5	4	4
23	リ	5	5	5	5	4	4
24	ヌ	5	5	5	5	4	4
25	ル	5	5	4	4	4	3
26	ヲ	5	5	4	4	4	3
27	ワ	5	5	4	4	3	3
28	カ	5	5	4	4	3	3
29	ヨ	5	5	4	4	3	3
30	タ	5	5	4	4	3	3
31	レ	5	5	4	4	3	3
32	ソ	5	5	5	4	4	3
33	ツ	5	5	4	4	3	3

註)

イ. N-シクロヘキシルマレイミド

ロ. N-オクチルマレイミド

ハ. N-1-エイコシルマレイミド

ニ. N, N'-ネオペンタンビスマレイミド

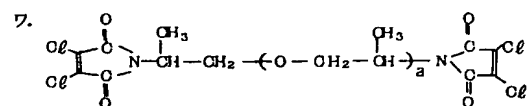
ホ. N, N'-1, 12-ドデカンビスマレイミド

ヘ. N, N'-4, 7, 10-トリオキサトリデカン-
1, 13-ビスマレイミドト. ビス(3-N-マレイミドプロピル)ポリテ
トラヒドロフラン

チ. BMI D-400

リ. BMI D-2000

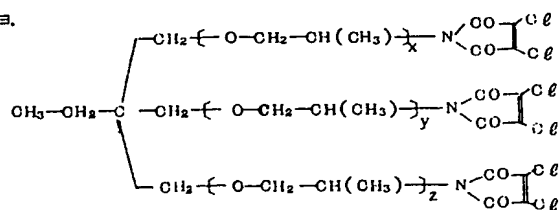
ヌ. TMI T-403

ル. N, N'-1, 12-ドデカンビス-3', 4'-ジクロ
ロマレイミドヲ. N, N'-4, 7-ジオキサデカン-1, 10-ビス
-3', 4'-ジクロロマレイミド

であつて $a = 2.6$ のもの

カ. 上記ワに於て $a = 2.6$ でなく $a = 5.6$ のもの

ヨ.



但し、 x 、 y 、 z は何れも1以上の数で $x + y + z$

≈ 5.3

タ. N, N' -(4,7-ジオキサデカン)-1,10-ビス-3',6'-エンドメチレン-1',2',3',6'-テトラヒドロフタルイミド

レ. N, N' -(1,12-ドデカン)ビス-3',6'-エンドメチレン-1',2',3',6'-テトラヒドロフタルイミド

ソ. N, N' -(4,7-ジオキサデカン)-1,10-ビス-3'-メチル-1',2',3',6'-テトラヒドロフタルイミド

ツ. N -シクロヘキシル-3,4-ジクロロマレイミド

表 7

成 分	実施例 34	35	36	37
N, N'-(4,7-ジオキサデカン)-1,10-ビスマレイミド	0.5	2	40	50
ポリブテン(分子量 650)	45	40	20	15
ロ ジ ン	25	25	15	15
チタン白	5	5	5	5
タ ル ク	24.5	23	20	15
トルエン	60	60	60	60
メチルイソブチルケトン	40	40	40	40
海中浸漬 月数	1	5	5	5
	2	4	4	5
	3	3	4	5
	4	3	3	5
	5	2	3	5
	6	1	2	4

特許出願人 三井東圧化学株式会社